

钝化剂对农田土壤镉污染的原位钝化修复效应研究

罗远恒^{1,2}, 顾雪元^{2*}, 吴永贵^{1*}, 刘智敏², 童非², 谭印月²

(1.贵州大学资源与工程学院, 贵阳 550003; 2.污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京 210023)

摘要:选择野外镉(Cd)污染农田,以小麦(第一季)、水稻(第二季)为模式作物,以蒙脱土、钙镁磷肥、磷矿石、重钙、普钙为钝化修复材料(施加浓度为 $1.3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$),并配施石灰($0.52\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$),研究其对小麦、水稻产量及籽粒中Cd含量、土壤pH以及土壤中Cd形态分布的影响,考察不同钝化剂对农田土壤Cd污染的原位钝化修复效果。结果表明:施用不同钝化剂后均显著抑制小麦和水稻籽粒对Cd的吸收,而配施石灰能更进一步抑制小麦和水稻对Cd的吸收。第一季,钙镁磷肥和蒙脱土配施石灰的抑制效果最好,钙镁磷肥配施石灰和蒙脱土配施石灰降幅分别达到78.7%和72.8%;第二季,钙镁磷肥和重钙配施石灰的抑制效果最好,钙镁磷肥配施石灰和重钙配施石灰降幅分别达到82.83%和67.43%。研究发现钝化剂显著降低土壤酸溶态Cd含量,而小麦和水稻籽粒中Cd含量与土壤pH呈极显著负相关关系,相关系数分别为-0.817和-0.718;与土壤酸溶态Cd呈显著正相关关系,相关系数分别为0.769和0.613;同时发现施用钝化剂后小麦、水稻的产量均有显著提高,增幅最大的为可溶性磷肥重钙和钙镁磷肥,原因可能是施入的改良剂减缓了Cd毒性,同时提供了作物生长所需的钙、镁、磷等必需营养元素。根据田间试验效果,钙镁磷肥配施石灰对降低小麦和水稻中Cd含量的效果最显著,可推荐作为Cd污染土壤的改良剂。旱作条件下,蒙脱土配施石灰也是Cd污染农田改良剂的较好选择,而稻作条件下则不宜使用。

关键词:改良剂;Cd;原位钝化;小麦;水稻;土壤修复

中图分类号:X171.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)05-0890-08 **doi:**10.11654/jaes.2014.05.010

In-situ Remediation of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Stabilizing Amendments

LUO Yuan-heng^{1,2}, GU Xue-yuan^{2*}, WU Yong-gui^{1*}, LLU Zhi-min², TONG Fei², TAN Yin-yue²

(1.School of Resource and Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003; 2.State Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: In-situ immobilization of heavy metal contaminated soils is a cost-effective remediation technique. However, stabilizing agents are critical to this technique. Here five amendments, including calcium-based montmorillonite (MT), fused calcium-magnesium phosphate (CMP), phosphorus rock (PR), superphosphate (SP), and triple superphosphate (TSP), were chosen to remediate a Cd-contaminated farmland soil. All amendments were applied at $1.3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ alone or in combination with $0.52\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ lime. Two season crops (wheat and rice) were grown after amendment applications. Amendments significantly reduced the uptake of Cd in crop grains. CMP and MT with lime had the greatest Cd reduction in wheat (78.7% and 72.8% respectively), while CMP and TSP with lime were the best for Cd reduction in rice (82.83% and 67.43%, respectively). Most amendments greatly decreased dissolved fraction of Cd in soil, due to increased soil pH. Cadmium contents in grains showed a significant negative correlation with soil pH, but a significant positive correlation with soil acid-soluble Cd. Applications of amendments, especially dissolvable P fertilizers, significantly increased crop production, might due to reduced Cd toxicity and improved Ca, Mg and P nutrition. The results show that CMP with lime provides the best Cd immobilization for both wheat and rice. MT with lime would also be a good amendment for wheat under limited P fertilizers.

Keywords: amendments; Cd; in-situ immobilization; wheat; rice; soil remediation

收稿日期:2013-11-16

基金项目:国土资源公益性行业科研专项(201111021-03);国家自然科学基金面上项目(20977020);教育部211重点学科建设项目(211KST200902);贵州省重大科技专项(黔科合重大专项字[2012]6009-7号)

作者简介:罗远恒(1987—),男,硕士研究生,主要研究方向为污染控制与环境修复。E-mail:yhluo870406@126.com

*通信作者:顾雪元 E-mail:xygu@nju.edu.cn; 吴永贵 E-mail:ygwu72@126.com

随着工业的不断发展,重金属污染已经成为一个危害全球环境质量的主要问题^[1]。近几年,由于工业“三废”和含 Cd 肥料大量施用,大量的重金属 Cd 进入土壤后导致土壤中 Cd 污染日趋严重^[2-3]。由于 Cd 具有较强的迁移性,土壤中的 Cd 容易被植物吸收后通过食物链进入人体,从而危害人体健康^[4]。因此,对 Cd 污染农田土壤进行改良修复已成为土壤学和环境科学领域工作者研究的重点和热点。

目前,土壤重金属污染修复技术常用的物理方法有客土、翻土、吸附固定、电力修复法等;化学治理方法有淋溶、施用改良剂、生物还原、络合浸提等;还有微生物、植物修复等措施^[5]。在众多修复技术中,原位化学固定修复被认为是对重金属 Cd 污染农田土壤行之有效且成本较低的方法^[6]。该技术的关键在于选择合适的改良剂,常用的改良剂种类包括碱性材料、含磷材料、黏土矿物、铁锰氧化物以及有机物料等^[7]。这些固定材料能够通过离子交换、吸附、沉淀等钝化作用改变重金属在土壤中的存在形态,降低重金属在土壤中的移动性及生物有效性^[8-11]。但大多数研究采取短期室内盆栽手段,应用于田间原位重金属污染方面的报道较少,不能很好反映改良剂在田间修复的实际情况^[12-15],且由于野外实验条件更为复杂,所获结果也不尽相同。如 Friesl 等^[16]发现,田间条件下施用石灰石、工业污泥和红泥降低大麦吸收 Cd 的效果均比盆栽条件下的施用效果差;王凯荣等^[17]发现施用石灰和煤渣等改良 Cd 污染水稻土时,田间小区试验施用的效果比盆栽条件下差。可见,盆栽试验的结果并不能完全反映改良剂的田间应用效果,而田间试验的结果对于改良剂的实际应用必不可少。

本研究的主要目标是在田间野外试验条件下,研究不同改良剂原位固定重金属 Cd 污染的修复效果,探讨 Cd 的钝化机理,为采用钝化剂修复治理 Cd 污染农田土壤的田间效应提供数据依据。

1 材料与方法

1.1 试验时间和地点

修复试验点位于江苏省宜兴市丁蜀镇的农田,周围有化工厂、陶瓷厂等,由于长期污灌的影响,该农田中 Cd 含量远高于国家土壤质量标准。示范点土壤基本理化性质如下:pH5.41(土与去离子水比 1:2.5, W/V),阳离子交换容量 CEC 22.46 cmol·kg⁻¹,有机质 18.3 g·kg⁻¹,黏粒 9.61%。总 Cd 2.89 mg·kg⁻¹,总 Pb 34.2 mg·kg⁻¹,总 Cu 19.1 mg·kg⁻¹,总 Zn 61.3 mg·kg⁻¹。

土壤基本理化性质测定方法参照《土壤农业化学分析方法》^[18]。试验时间为 2012 年 10 月—2013 年 11 月。

1.2 试验材料

供试作物为小麦、水稻,分两季,第一季种小麦,第二季种水稻。钝化剂有石灰、重钙、普钙、钙镁磷肥、磷矿石、蒙脱土六种,其中石灰和钙镁磷肥购于农用市场,重钙、普钙和磷矿石来源于连云港新浦磷矿,蒙脱土为钙基蒙脱石,购于浙江丰虹新材料有限公司。钝化剂的基本性状见表 1,其中重金属含量均在 GB18877—2002《有机-无机复混肥料国家标准》、GB 4284—1984《农用污泥中污染物控制标准》和 GB 8173—1987《农用粉煤灰中污染物控制标准》允许值内。

表 1 钝化剂的基本性质

Table 1 Chemical properties of amendments used in experiment

改良剂	主要成分	pH	Cd/mg·kg ⁻¹
石灰(L)	Ca(OH) ₂ , 纯度>95%	12.82	0.20
普钙(SP)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O, 有效 P ₂ O ₅ 14%~20%	2.25	0.16
重钙(TSP)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O, 有效 P ₂ O ₅ 38%~45%	6.79	0.23
磷矿石(PR)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH, 纯度>90%	9.28	0.56
钙镁磷肥(CMP)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaSiO ₃ ·MgSiO ₃ , 有效 P 12%~18%	9.79	0.11
钙基蒙脱土(MT)	蒙脱石, 纯度>95%	8.59	0.30

1.3 试验方法

1.3.1 处理设计

钝化剂的添加水平均为耕作层土壤重量的 0.5% (质量分数,钝化剂与土比为 1:200,耕作层厚度按 20 cm 计算),配施石灰含量为 0.2% (质量分数,石灰与土比 1:500)。

除 CK(对照,不添加任何钝化剂)外,共设置 10 种不同处理:①钙镁磷肥(CMP);②磷矿石(PR);③重钙(TSP);④蒙脱土(MT);⑤普钙(SP);⑥钙镁磷肥+石灰(CMP+L);⑦磷矿石+石灰(PR+L);⑧重钙+石灰(TSP+L);⑨蒙脱土+石灰(MT+L);⑩普钙+石灰(SP+L)。每个处理设置 3 个重复。在种植作物前 15 d 经翻土(深度 0~20 cm)、风干(晒干)后,将大块土粒打细,平整后用 PVC 隔板隔为 1 m×1 m 实验小区,隔板埋深 30 cm,露出地面 20 cm,撒上钝化剂,充分混匀后平整土地。作物栽培管理措施和正常生产一致。

1.3.2 样品分析

2013 年 4 月 26 日收获小麦籽粒,2013 年 10 月 19 日收获水稻,于 85 ℃下烘 1 h,之后在 65 ℃下烘至恒重,称量干重。小麦去除种皮后过筛磨碎,水稻去除

稻壳后,采用家用碾米机去除胚芽和种皮,过筛后磨碎。采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 法(5:1, V/V)消解,用原子吸收分光光度计测定 Cd 含量。

小麦、水稻收获时采集对应的根系土样,风干后全部过 1 mm 筛,混匀,测定土壤 pH。取部分土样过 100 目筛,根据土壤中 Cd 含量测定标准(USEPA, 1996),采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HClO}_3$ 法消解,原子吸收分光光度法测定土壤样品中 Cd 总量。消解样品中包括试剂空白和标准土壤样品,用以验证消解及分析过程中方法的准确性和精密度。土壤重金属形态分析采用欧洲标准物质局(BCR)提出的三步连续形态提取法^[19]。

1.4 数据处理

应用 Origin 8.5 分析数据,应用 SPSS 17.0 进行单因素方差分析和 LSD 多重比较,检验不同处理间差异程度,进行相关数据的统计分析,文图中不同小写字母表示差异具有统计学意义($P<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 不同钝化剂对小麦和水稻产量的影响

如图 1 所示,与 CK 相比,除了 MT、PR 处理外,不同钝化剂处理的供试小麦产量存在显著性差异($P<0.05$),施用钝化剂后小麦的产量都有不同程度的提高,其增幅为 3%~84%。本试验条件下,产量最高的是配施重钙和石灰,较对照增产 84%;其次为钙镁磷肥联合石灰处理,较对照增产 77.78%。钝化剂对小麦产量促进顺序为 $\text{SP} \approx \text{TSP} \approx \text{CMP} > \text{PR} \approx \text{MT}$,钝化剂联合石灰施用后对小麦籽粒产量均有明显的促进。这可能是由于重钙、普钙及钙镁磷肥为可溶性磷肥,含磷量高,还能提供钙、镁等必需元素,施用大剂量磷肥为植物生长提供了有利条件,促进了产量增长^[20]。磷矿石溶解性差,能提供的有效磷有限,因此对小麦产量没有明显促进;蒙脱石不能提供植物需要元素,对产量也无影响。配施石灰后,由于提高了土壤 pH 值,增加土壤表面负电荷对重金属离子的吸附,重金属会发生沉淀反应从而降低土壤中重金属的有效性,进而对小麦产量均有明显促进。三种磷肥中钙镁磷肥价格最低,从生产效益角度考虑,施用钙镁磷肥对偏酸性农田 Cd 污染土壤是很好的原位修复与改良措施,但是从生态安全角度来看,农田长期施用磷肥,容易导致磷随地表径流流失,造成水体的富营养化。而蒙脱石配施石灰虽然对小麦产量提高的作用不如磷肥,但也达到 44.34%,且价格便宜,对生态影响安全。

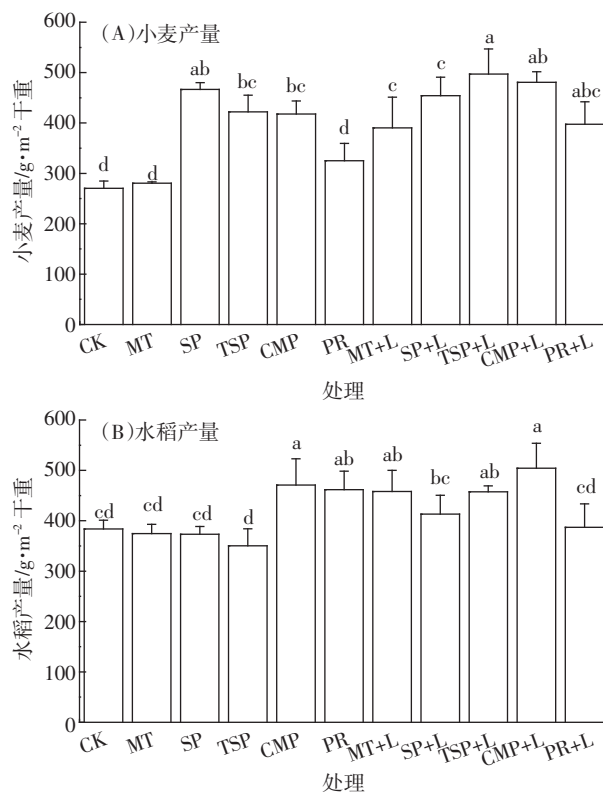


图 1 不同钝化剂处理小麦和水稻籽粒产量

Figure 1 Yields of wheat and rice gains under different amendments

第二季耕种条件下,几种钝化剂处理对水稻产量的影响与小麦相比有所不同(图 1),钝化剂对水稻产量的影响不如小麦明显。与 CK 相比,仅 CMP、PR、MT+L、TSP+L、CMP+L 这几个处理显著提高了水稻的产量($P<0.05$),其余处理对水稻产量无显著影响,同时发现添加石灰有助于对水稻产量的提高。增产最高的是钙镁磷肥联合石灰处理,较对照增产 31%,但仍远低于钙镁磷肥对小麦的增产作用(增幅 84%)。这可能是由于水稻对 Cd 毒害的耐受性要强于小麦,董克虞等^[21]研究发现,土壤中投加 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CdSO_4 对水稻生长发育无显著影响,而投加 $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CdSO_4 时小麦就出现叶色发黄、叶尖干枯,分蘖减少,生长迟缓的受害症状。因此,加入钝化剂能明显缓解 Cd 对小麦的毒害,提高籽粒产量,而对水稻的增产效应相对较弱。

2.2 不同钝化剂对小麦和水稻籽粒中 Cd 浓度的影响

由图 2(A)可知,与对照相比,钝化剂对小麦籽粒中 Cd 含量的影响存在显著差异,施用钝化剂能有效降低小麦籽粒中的 Cd 含量,且配施石灰处理组都比钝化剂单施处理的效果显著。单施时,蒙脱土、重钙、钙镁磷肥、磷矿石、普钙吸收 Cd 分别降低了 46.5%、

12.7%、70.2%、51.0%、19.0%;蒙脱土、重钙、钙镁磷肥、磷矿石、普钙分别与石灰配施时,吸收Cd分别降低了72.8%、60.1%、78.7%、68.0%、30.2%。其抑制率顺序为: $CMP+L \approx MT+L \approx PR+L > TSP+L > SP+L$ (配施); $CMP > MT \approx PR > SP \approx TSP$ (单施)。与CK相比,无论是单施还是配施,钙镁磷肥处理的效果最显著,其次是蒙脱土处理,其降幅可分别达到78.7%和72.8% ($P < 0.05$)。

由图2(B)可知,与对照相比,不同钝化剂对水稻籽粒中Cd含量的影响存在显著差异,施用钝化剂能有效降低精米中的Cd含量,降低幅度为12.90%~72.24%,且配施石灰处理组都要比钝化剂单施处理的效果要显著。单施时,蒙脱土、重钙、钙镁磷肥、磷矿石、普钙吸收Cd分别降低了12.90%、29.25%、72.24%、22.66%、27.72%;蒙脱土、重钙、钙镁磷肥、磷矿石、普钙与石灰配施时,吸收Cd分别降低了42.43%、67.43%、82.83%、58.70%、43.69%。其抑制率顺序为: $CMP+L > TSP+L > PR+L > MT+L \approx SP+L$ (配施); $CMP > PR > SP \approx TSP > MT$ (单施)。与CK相比,无论是单施还是配施,钙镁磷肥处理的效果最显著,其次是重钙处

理,其中CMP+L处理降幅可达82.83% ($P < 0.05$)。

研究发现施加钝化剂后,尽管对作物籽粒中Cd含量起到明显的抑制作用,但处理后小麦和水稻籽粒中Cd含量仍然略高于国家食品安全标准(GB 2762—2012)规定的 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (大米)和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (谷物)。一方面可能由于土壤中总Cd含量较高,且主要以有效态Cd为主,随着时间延长,有效态Cd进一步向固定态Cd转化后,使得作物籽粒中Cd含量进一步降低;另一方面可能钝化剂的添加量不足,本次研究中只有一种0.5%的添加量,如提高钝化剂浓度,可能使小麦籽粒中Cd浓度进一步降低。

总体上说,无论是第一季的小麦或是第二季的水稻,不同钝化剂处理均可在一定程度上抑制作物对Cd的吸收,且钝化剂联合石灰处理效果要优于单一处理。但不同作物种类,钝化剂的作用效果不同。对小麦而言,钙镁磷肥联合石灰的固定效果最好,其次为蒙脱土和磷矿石;而种植水稻时,仍然是钙镁磷肥的处理效果最好,其次为重钙和磷矿石。这主要是由于蒙脱土、钙镁磷肥、磷矿石、石灰为碱性材料,与酸性土壤粘粒的交换性离子或有机物中的羟基官能团相互作用,降低土壤的酸度,同时也和土壤中的含钙化合物发生共沉淀反应形成金属氧化物沉淀^[22],同时钙镁磷肥等含磷材料可与重金属形成难溶性磷酸盐^[23],从而固定Cd在土壤中的迁移能力。钙镁磷肥除含磷外,还含有大量钙、镁等营养元素,可与Cd对作物的吸收进行竞争,从而降低作物对Cd的吸收,因此在几种含磷材料中,钙镁磷肥的固定效果最为显著。在田间环境下,蒙脱土对水稻的改良效果不如小麦显著,原因可能是经过淹水后,随着时间的延长,土壤中氧化还原条件改变使土壤pH发生变化,进而导致钝化剂固定效果发生改变。

2.3 不同钝化剂对土壤pH的影响

由图3可知,2012年12月至2013年4月,未施钝化剂的土壤pH为5.41,施用钝化剂后土壤pH有不同程度的提高,这也是施用钝化剂后植物对重金属吸收量降低的一个原因,与Cotter-Howells等^[24]和Naidu等^[25]的研究结果一致。与CK相比,各处理间的大小顺序为:(联合石灰处理) $PR+L > CMP+L > MT+L > SP+L > TSP+L$;单一钝化剂处理: $CMP > PR > MT$ 。土壤pH增加,会增加土壤有机/无机胶体及土壤黏粒对重金属离子的吸附能力,使土壤及土壤溶液中的有效态和交换态重金属离子数量减少,从而降低植物体的重金属含量。由于石灰为碱性材料,与钝化剂配施能显

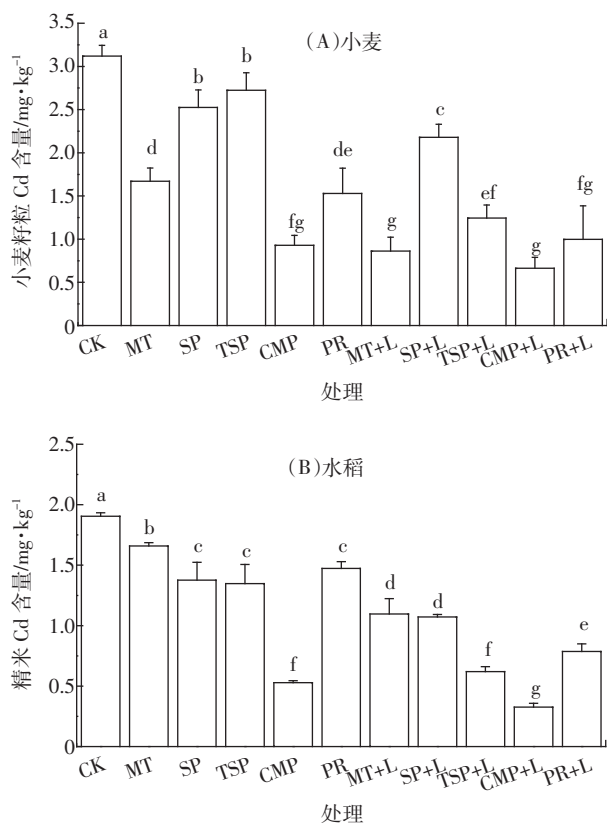


图2 不同钝化剂处理作物籽粒中Cd含量

Figure 2 Cadmium contents in wheat(A) and rice(B) grains under different amendments

著提高土壤 1~2 个 pH 单位。钙基蒙脱石也为碱性 (pH8.59), 投加后使土壤 pH 提高约 1 个单位。含磷材料中, SP 和 TSP 为酸性可溶性磷肥, 单独投加可使土壤 pH 有所降低, 而磷矿石和钙镁磷肥为碱性磷肥, 加入后分别使土壤 pH 提高 2.43 和 1.78 个单位。所有处理中 pH 提高最多的是磷矿石和石灰配施 (3.37 个单位), 其次是钙镁磷肥配施石灰处理 (3.25 个单位)。

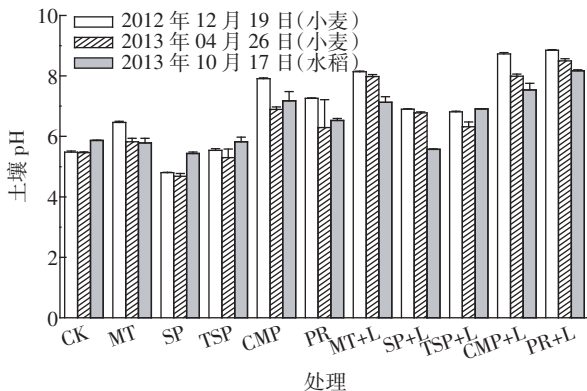


图3 不同钝化剂处理对土壤 pH 的影响

Figure 3 Soil pH values after different amendments

从 2012 年 12 月到 2013 年 4 月土壤 pH 的变化来看, 4 月份土壤 pH (除 TSP 和 SP 处理外) 要比 12 月份低, 但降低幅度均不大, 都高于对照土壤, 表明钝化剂对土壤 pH 的影响随时间的延长而减弱。这可能是由于土壤的缓冲作用所致或者是由于在降雨、灌溉条件下, 表浅翻入土的钝化剂中碱性基团向下迁移, 淋出根层, 同时也说明钝化剂对提高土壤 pH 存在一定的时效。

第二季水稻收获后, 土壤 pH 略有变化, 对照、SP、TSP、CMP、PR、TSP 处理的 pH 略有上升, 上升幅度为 0.25~0.75 个单位, 其他处理组 pH 呈下降趋势, 降低幅度为 0.04~1.2 个单位。导致各处理间 pH 变化的可能原因是在淹水条件下, 处理间隔板的作用不明显, pH 会趋于平衡。

2.4 不同钝化剂对土壤 Cd 形态转化的影响

利用欧盟标准物质局提出的连续形态提取法 (BCR 法)^[18], 将土壤重金属划分为酸溶态 (B1)、铁锰氧化物结合态 (B2)、有机物结合态 (B3) 和残渣态 (B4) 四种形态, 其有效性逐级降低。由图 4 可知, 对照土壤中酸溶态 Cd 占总量的 60.59%, 说明污染土壤不仅总 Cd 浓度高, 有效态浓度 Cd 也较高, 生态风险更高, 因此对应的作物籽粒中的 Cd 含量也较高。

这验证了重金属的形态决定重金属植物有效性的说法^[26]。

与对照组相比, 施用钝化剂后明显降低了 B1 态 Cd 含量, 特别是石灰联合钝化剂处理后, MT+L、TSP+L、CMP+L、PR+L、SP+L 分别降低了 49.4%、39.8%、55.1%、51.0%、44.3%。而其他三种形态 Cd 的含量增加, 并且配施处理比单施处理增加幅度大。一般认为, 天然黏土矿物作为重金属污染土壤钝化修复材料主要通过吸附作用降低重金属的生物有效性^[27]。蒙脱土是自然界普遍存在的一种 2:1 型的层状硅酸盐矿物, 由两个二片顶角朝里的硅氧四面体晶片中间夹着一个铝氧八面体晶片构成三明治状结构, 带有结构负电荷, 层间阳离子可以与重金属离子交换从而达到吸附重金属的目的^[28]。磷酸盐主要通过诱导重金属吸附、与重金属生成共沉淀或表面吸附重金属, 从而减少植物对重金属的吸收累积^[23]。因此, 一定程度上, 钝化剂的投加均促使土壤中 Cd 从溶解态向不溶态转化, 从而降低其生物可利用性。

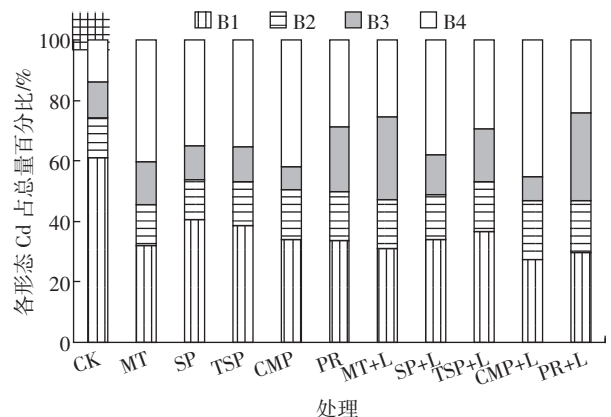


图4 不同钝化剂添加后土壤各形态 Cd 所占比例

Figure 4 Percentages of Cd forms in soil after different amendments (%)

2.5 不同钝化剂对土壤 pH、Cd 形态、作物产量和籽粒中 Cd 含量的相关性影响

将作物产量、籽粒中 Cd 含量与土壤中 pH 和 Cd 的形态进行相关性统计分析, 结果见表 2 和表 3。小麦籽粒中的 Cd 与土壤 pH 呈极显著负相关, 相关系数为 -0.817; B1 态 Cd 与土壤 pH 呈显著负相关, 相关系数为 -0.620 ($P < 0.05$); B2 态 Cd 与土壤 pH 呈极显著正相关, 相关系数为 0.806 ($P < 0.01$)。第二季水稻精米 Cd 含量与土壤 pH 也呈显著负相关关系为 (-0.718, $P < 0.05$)。这说明土壤 pH 升高将导致土壤有效态 Cd 含量的降低, 从而抑制作物对重金属的吸收, 同时发

表 2 土壤 pH、各形态 Cd、小麦籽粒中 Cd、小麦产量的相关性

Table 2 Correlations between soil pH, soil Cd fractions, wheat yields, and wheat grain Cd concentrations

	土壤 pH	B1	B2	B3	B4	小麦 产量	籽粒中 Cd
土壤 pH	1						
B1	-0.620*	1					
B2	0.806**	-0.623*	1				
B3	0.502	-0.278	0.148	1			
B4	0.038	-0.628*	0.282	-0.556*	1		
小麦产量	0.198	-0.415	0.471	-0.186	0.457	1	
籽粒中 Cd	-0.817**	0.796**	-0.838**	-0.344	-0.329	-0.299	1

注:* 表示在 $P<0.05$ 水平上显著相关;** 表示在 $P<0.01$ 水平上显著相关。下表同。

表 3 土壤 pH、各形态 Cd、精米中 Cd、水稻产量的相关性

Table 3 Correlations between soil pH, soil Cd fractions, rice yields, and Cd concentrations of polished rice grains

	土壤 pH	B1	B2	B3	B4	水稻 产量	精米中 Cd
土壤 pH	1						
B1	-0.509	1					
B2	0.861**	-0.623*	1				
B3	0.453	-0.278	0.148	1			
B4	-0.043	-0.628*	0.282	-0.556	1		
水稻产量	0.575	-0.438	0.800**	-0.004	0.264	1	
精米中 Cd	-0.718*	0.631*	-0.866**	0.049	-0.476	-0.674*	1

现小麦和精米中 Cd 含量与 B1 态 Cd 之间分别呈显著正相关,与 B2 态 Cd 之间呈极显著负相关。表明 B1 态 Cd 降低及 B2 态增加将有利于减少作物对 Cd 的吸收。

土壤 pH 是影响重金属有效态的一个非常重要因素,控制土壤中重金属的吸附-解吸和沉淀-溶解平衡等化学行为^[29]。土壤 pH 值升高会促进土壤胶体和黏粒对重金属离子的吸附,有利于生成重金属的氢氧化物或碳酸盐沉淀,降低土壤重金属的生物有效性和可迁移性,从而抑制植物对重金属元素的吸收^[30-31]。随着 pH 升高,土壤表面负电荷对 Cd^{2+} 的吸附增加,在碱性条件下,会生成 CdCO_3 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 沉淀,降低 Cd 的活性。杨肖娥等^[32]报道,土壤 pH 与植物 Cd 含量呈明显负相关,pH 影响土壤对 Cd 的吸附容量,pH 在 4.0~7.7 之间每上升 1 个单位,土壤对 Cd 的吸附容量增加 3 倍,大大降低了 Cd 向植物的迁移能力。

本试验中,第一季小麦,施加蒙脱土、重钙、磷矿石、钙镁磷肥以及它们联合石灰处理等钝化剂促进了

土壤 pH 升高,并有效降低了土壤有效态 Cd 的含量,降低了小麦籽粒对重金属的富集。钝化剂联合石灰处理等对土壤中 Cd 行为的影响主要通过影响土壤 pH 来实现^[33]。随着土壤 pH 上升,一方面增加了土壤表面的可变负电荷,促进土壤胶体对重金属离子的吸附,并降低吸附态重金属的解析量;另一方面,由于溶液中的氢离子浓度降低,氢离子的竞争作用减弱,作为土壤吸附重金属的主要载体,如碳酸盐、磷酸盐、有机质和铁锰氧化物等与重金属结合的更加牢固,从而使重金属有效性降低。此外,钙镁磷肥是常见的基肥,可增加土壤磷含量,并存在表面吸附和络合作用,增加了土壤表面负电荷,使重金属的吸附量增多^[34]。蒙脱石是一种天然的层状硅酸盐无机物,具有典型的 2:1 型层状结构,层间域对重金属离子具有较好的吸附能力,因此可以用来吸附固定重金属,降低被植物吸收的可能性。石灰的抑制作用可能有两方面的原因:一是 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 在水稻根表面竞争吸收;二是使土壤表面可变负电荷增加而增加土壤对 Cd 离子的吸附,同时 CO_3^{2-} 与 Cd^{2+} 生成难溶的 CdCO_3 。此外,石灰可使 Cd^{2+} 水解生成 CdOH^+ , CdOH^+ 在土壤吸附点位上亲和力明显高于 Cd^{2+} ,使土壤中活性 Cd 的数量降低^[35]。施加钙镁磷肥也明显抑制水稻吸收 Cd,主要是钙镁磷肥的强碱性使土壤 pH 升高所致,同时还与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 Cd^{2+} 共沉淀以及根表面 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cd^{2+} 的竞争吸收有关^[36]。

3 结论

(1)钝化剂对作物有一定增产作用。本实验条件下,第一季小麦,与 CK 相比,除单施蒙脱石和磷矿石外,施用钝化剂后能显著提高小麦产量,增幅平均达到 40%~80%,增产效果最明显的是重钙配施石灰处理,其次为钙镁磷肥配施石灰处理;第二季水稻,除单施蒙脱土、重钙、普钙处理外,钝化剂能显著提高水稻产量,但增幅不如小麦明显,其中增产效果最显著的是钙镁磷肥配施石灰处理,达到 31%。总体来说,无论是小麦还是水稻,施加可溶性磷肥的增产促进作用最强,可能由于可溶性磷肥提供了小麦生长所需的钙、镁、磷等必需营养元素。

(2)不同作物种类对钝化剂的响应效果不同。施用不同钝化剂后均显著抑制小麦、水稻对 Cd 的吸收,并且配施石灰均能进一步抑制小麦、水稻对 Cd 的吸收,但不同作物的修复效果有所差别:第一季小麦中钙镁磷肥配施石灰的抑制效果最好,降幅达到

78.7%; 其次为蒙脱石和磷矿石配施石灰, 降幅为72.8%。第二季水稻中钙镁磷肥配施石灰的抑制效果最好, 降幅达到82.83%; 其次为重钙和磷矿石配施石灰, 降幅达到67.43%。这主要是由于钙镁磷肥和石灰均为碱性材料, 施加可显著提高土壤 pH1~2 个单位, 从而增加土壤对重金属离子的吸附能力; 钙镁磷肥中的磷酸根还能和重金属发生沉淀反应; 同时其中含量丰富的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对 Cd^{2+} 吸收产生拮抗作用, 降低了土壤中 Cd 的生物有效性。

(3) 对土壤中 Cd 形态和 pH 的分析表明, 与 CK 相比, 钝化剂配施处理以及单一处理均能显著提高土壤 pH, 不同钝化剂处理均能显著降低土壤有效态 Cd 含量, 钝化剂配施石灰处理对土壤有效态 Cd 含量的影响要比单一处理显著。

参考文献:

- [1] He Z L, Yang X E, Stoffella P J, et al. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, 19(2-3): 125-140.
- [2] Guo G L, Zhou Q X, Koval P V, et al. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2006, 44(2): 135-142.
- [3] 赵步洪, 张洪熙, 奚岭林, 等. 杂交水稻不同器官镉浓度与累积量[J]. *中国水稻科学*, 2006, 20(3): 306-312.
ZHAO Bu-hong, ZHANG Hong-xi, Xi ling-lin, et al. Concentrations and accumulation of cadmium in different organs of hybrid rice[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2006, 20(3): 306-312.
- [4] Turgut C, Pepe M K, et al. The effect of EDTA and citric acid on phyto-remediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(1): 147-154.
- [5] 顾继光, 周启星, 王 新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2003, 11(2): 143-151.
GU Ji-guang, ZHOU Qi-xing, WANG xin. Reused path of heavy metal pollution in soils and its research advance[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2003, 11(2): 143-151.
- [6] 龙新宪, 杨肖娥, 倪吾钟. 重金属污染土壤修复技术研究的现状与展望[J]. *应用生态学报*, 2002, 13(6): 757-762.
LONG Xin-xian, YANG Xiao-e, NI Wu-zhong. Current situation and prospect on the remediation of soils contaminated by heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(6): 757-762.
- [7] 王 林, 徐应明, 孙国红, 等. 海泡石和磷酸盐对镉铅污染稻田土壤的钝化修复效应与机理研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(2): 314-320.
WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Guo-hong, et al. Effect and mechanism of immobilization of paddy soil contaminated by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(2): 314-320.
- [8] Iksong Ham, 胡林飞, 吴建军, 等. 泥炭对土壤镉有效性及镉形态变化的影响[J]. *土壤通报*, 2009, 40(6): 1436-1441.
Iskong Ham, HU Lin-fei, WU Jian-jun, et al. Effects of peat application on the DTPA extractable Cd and Cd fractions in two contaminated soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(6): 1436-1441.
- [9] Mustafa G, Singh B, Kookana R S, et al. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: Effects of pH and index cations[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(10): 1325-1333.
- [10] 贾 乐, 朱俊艳, 苏德纯. 秸秆还田对镉污染农田土壤中镉生物有效性的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10): 1992-1999
JIA Le, ZHU Jun-yan, SU De-chun, Effects of crop straw return on soil cadmium availability in different cadmium contaminated soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(10): 1992-1998.
- [11] 王凯荣. 农田生态系统镉污染研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2004.
WANG Kai-rong. Studies on cadmium pollution in farming ecosystems [D]. Wuhan: Huazhong agricultural university, 2004.
- [12] 崔红标, 周 静, 杜志敏, 等. 磷灰石等改良剂对重金属铜镉污染土壤的田间修复研究[J]. *土壤*, 2010, 42(4): 611-617.
CUI Hong-biao, ZHOU Jing, DU Zhi-min, et al. Field remediation of Cu/Cd polluted soil by apatite and other amendments[J]. *Soils*, 2010, 42(4): 611-617.
- [13] 廖启林, 黄顺生, 林仁漳, 等. 长江下游富镉土壤元素分布特征及其污染修复试验[J]. *中国地质*, 2008, 35(3): 513-512.
LIAO Qi-lin, HUANG Shun-sheng, LIN Ren-zhang. Element distribution characteristics of Cd-rich soils and their pollution remediation test in the lower reaches of the Yangtze River[J]. *Geology in China*, 2008, 35(3): 514-523.
- [14] Hong C O, Lee D K, Chung D Y, et al. Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity[J]. *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, 2007, 52: 496-502.
- [15] Shirvani M, Kalbasi M, Shariatmadari H, et al. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isothermhysteresis[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 2178-2184.
- [16] Friesl W, Friedl J, Platzer K, et al. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144: 40-50.
- [17] 王凯荣, 张玉烛, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 476-481.
WANG Kai-rong, ZHANG Yu-zhu, HU Rong-gui. Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 476-481.
- [18] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Soil agricultural chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Publishing, 2000.
- [19] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51: 231-235.
- [20] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭 华, 等. 磷肥对土壤中镉的植物有效性影响及

- 其机理[J]. 应用生态学报, 2012, 23(6): 1585-1590.
- LIU Zhao-bing, JI Xiong-hui, PENG Hua, et al. Phosphate fertilizer plants effectively influence and mechanism of cadmium in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(6): 1585-1590.
- [21] 董克虞, 陈家梅. 镉对农作物生长发育的影响与吸收累积的关系[J]. 环境科学, 1994, 3(4): 31-34.
- DONG Ke-yu, CHEN Jia-mei. The relation of the influence of cadmium on crops growth and absorption accumulated[J]. *Environmental Science*, 1994, 3(4): 31-34.
- [22] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 318-319.
- ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Remediation of contaminated soils: Principles and methods[M]. Beijing: Science Press, 2004: 318-319.
- [23] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 添加羟基磷灰石对土壤铅吸附与解吸特性的影响[J]. 环境化学, 2006, 25(4): 409-413.
- CHEN Shi-bao, ZHU Yong-guan, MA Yi-bing. Effects of hydroxylapatite on the sorption and desorption of lead in various Chinese soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(4): 409-413.
- [24] Cotter-Howells J, Caporn S. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 335-342.
- [25] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, et al. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45(4): 419-429.
- [26] Leeper G W. Managing the heavy metals on the land[M]. New York and Basel: Marcel Dekker Inc, 1978.
- [27] Simoni E. Metal sorption on oxide, silicate, and phosphate solids: Thermodynamical and structural point of view[M]//Loh W, Hubbard A T. Encyclopedia of surface and colloid science. New York: Marcel Dekker, Inc. 2002: 3283-3301.
- [28] García-Sánchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: Application to the remediation of polluted soils[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 242(1/3): 179-188.
- [29] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 645-648.
- CHEN Jie-hua, WANG Yu-jun, WANG Han-wei, et al. Assessment of remediation of soil heavy metals with nano-particle hydroxyapatite by toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(4): 645-648.
- [30] Singh B R, Myhr K. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels[J]. *Geoderma*, 1998, 84: 185-194.
- [31] 王长伟, 徐应明, 王 林, 等. 海泡石与磷酸盐对镉铅复合污染土壤的钝化修复效应[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(4): 42-45.
- WANG Chang-wei, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. Effect of immobilization contaminated soil by cadmium and lead using sepiolite and phosphate[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2010, 10(4): 42-45.
- [32] 杨肖娥, 杨明杰. 镉从农业土壤向人类食物链的迁移[J]. 广东微量元素科学, 1996, 3(7): 1-13.
- YANG Xiao-e, YANG Ming-jie. Transfer of cadmium from agricultural to human food chain[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 1996, 3(7): 1-13.
- [33] 陈晓婷, 王 果, 方 玲, 等. 石灰泥炭对镉铅锌污染土壤上小白菜生长和元素吸收的影响[J]. 土壤与环境, 2001, 11(1): 17-21.
- CHEN Xiao-ting, WANG Guo, FANG Ling, et al. Effects of lime and peat on the growth and element uptake of *Brassica chinensis* in Cd, Pb, and Zn contaminated soil [J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 11(1): 17-21.
- [34] 张 茜, 徐明岗, 张文菊, 等. 磷酸盐和石灰对污染红壤与黄泥土中重金属铜锌的钝化作用[J]. 生态环境, 2008, 17(3): 1037-1041.
- ZHANG Qian, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, et al. Effects of phosphate and lime on passivating of Cu and Zn in single and combined contaminate red and paddy soils[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(3): 1037-1041.
- [35] 周 卫, 汪 洪, 李春花, 等. 添加碳酸钙对土壤中镉形态转化与玉米叶片镉组分的影响[J]. 土壤学报, 2001, 38(2): 218-223.
- ZHOU Wei, WANG Hong, LI Chun-hua, et al. Effect of calcium carbonate addition on transformation of cadmium species in soil and cadmium forms in leaves of maize [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(2): 218-223.
- [36] 宗良纲, 张丽娜, 孙静克, 等. 3 种改良剂对不同土壤-水稻系统中 Cd 行为的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(4): 834-840.
- ZONG Liang-gang, ZHANG Li-na, SUN Jing-ke, et al. Effects of three amendments on behaviors of cadmium in different soil-rice system[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(4): 834-840.